

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-335518**

(43)Date of publication of application : **07.12.1999**

(51)Int.Cl.

**C08L 59/00**  
**C08K 5/3445**  
**C08K 5/3462**  
**C08K 5/3472**  
**C08K 5/3477**  
**C08K 5/36**

(21)Application number : **11-057626**

(71)Applicant : **POLYPLASTICS CO**

(22)Date of filing : **04.03.1999**

(72)Inventor : **HARASHINA HATSUHIKO**  
**KURITA HAYATO**

(30)Priority

Priority number : **10 77101** Priority date : **25.03.1998** Priority country : **JP**

## (54) POLYACETAL RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the heat stability and molding stability of a polyacetal resin to inhibit the resin from forming formaldehyde.

SOLUTION: About 0.01 to 10 pts.wt. cyclic nitrogen-containing compound is added to 100 pts.wt. polyacetal resin. The cyclic nitrogen-containing compounds includes one containing  $-NR_1C(=NH)NR_2C(=X_1)-$  (wherein  $R_1$  and  $R_2$ , which may be the same or different from each other, are each hydrogen, an alkyl, or an acyl; and  $X_1$  is oxygen, sulfur or imino) as a ring constituting unit. An antioxidant may be added to the polyacetal resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

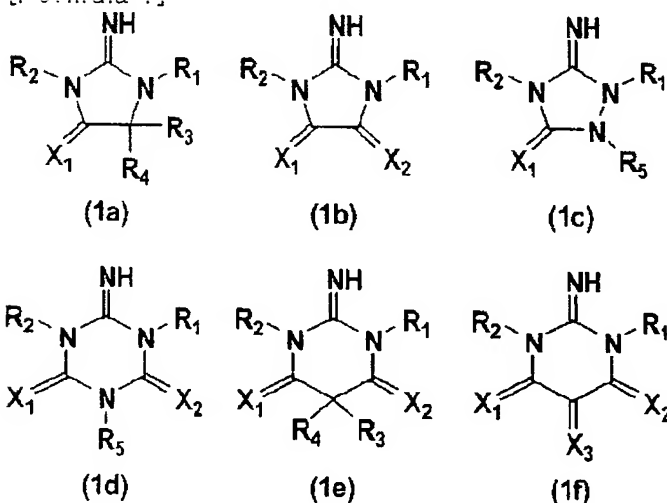
## CLAIMS

[Claim (s)]

[Claim 1] the polyacetal resin constituent containing polyacetal resin and the annular nitrogen content compound which contains following type—NR<sub>1</sub> C(=NH) NR<sub>2</sub> C(=X<sub>1</sub>)— (the inside of a formula, R<sub>1</sub>, and R<sub>2</sub> are the same — or it differs, a hydrogen atom, an alkyl group, or an acyl group is shown, and X<sub>1</sub> shows an oxygen atom, a sulfur atom, or an imino group.) as a configuration unit of a ring.

[Claim 2] an annular nitrogen content compound — the following type (1a), (1b), (1c), (1d), and (1e) — or (1f) —

[Formula 1]



the inside of a formula, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> are the same — or it differs, a hydrogen atom, an alkyl group, an ester group, or the amino group is shown, R<sub>5</sub> shows a hydrogen atom, an alkyl group, or an acyl group, and X<sub>2</sub> and X<sub>3</sub> are the same — or it differs and an oxygen atom, a sulfur atom, or an imino group is shown. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, and X<sub>1</sub> It is the same as the above. Polyacetal resin constituent according to claim 1 which is a compound expressed.

[Claim 3] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose annular nitrogen content compound is glycydamine or its derivative.

[Claim 4] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose annular nitrogen content compound is a creatinine.

[Claim 5] The polyacetal resin constituent according to claim 1 whose annular nitrogen content compound is isocyanuric acid imide or its derivative.

[Claim 6] The polyacetal resin constituent according to claim 1 which contains the annular nitrogen content compound 0.01 – 10 weight sections to the polyacetal resin 100 weight section.

[Claim 7] Furthermore, the polyacetal resin constituent containing an antioxidant according to claim 1.

[Claim 8] Furthermore, the polyacetal resin constituent containing the 2nd nitrogen content compound according to claim 1.

[Claim 9] The manufacture approach of the polyacetal resin constituent which mixes polyacetal resin and an annular nitrogen content compound according to claim 1.

[Claim 10] Polyacetal resin mold goods which consisted of polyacetal resin constituents according to claim 1.

[Claim 11] (1) When it saves at the temperature of 80 degrees C in a closed space for 24 hours, the amount of

generating formaldehyde is 2 the surface area of 1cm of mold goods. When saved in the closed space of below 1.5micro [ of hits ] g or (2) temperature of 60 degrees C, and saturated humidity for 3 hours, the amount of generating formaldehyde is 2 the surface area of 1cm of mold goods. Polyacetal resin mold goods according to claim 10 which are below 2.5micro [ of hits ] g.

[Claim 12] Polyacetal resin mold goods according to claim 10 whose mold goods are at least one sort chosen from autoparts, the electrical and electric equipment and electronic parts, building materials and a pipe fitting, a life and the components for cosmetics, and medical components.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] A formaldehyde yield is controlled remarkably and this invention relates to the polyacetal resin mold goods fabricated with said resin constituent in the polyacetal resin constituent excellent in fabrication nature and its manufacture approach, and a list.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it excels in a mechanical property, fatigue resistance, an antifriction and abrasiveness, chemical resistance, and a moldability, polyacetal resin is widely used in fields, such as autoparts, electrical-and-electric-equipment components, other precision machinery components, building materials and a piping member, components for a life /makeup, and medical components. However, the demand to the quality shows the inclination developed more with expansion of an application, and diversification.

[0003] It is mentioned that poor shaping, such as a silver streak of that the mechanical strength in processing processes, such as extrusion or a forming cycle, does not fall as a property required of polyacetal resin, that the affix (mold deposit) to metal mold does not occur, that the mechanical physical properties under long-term heating conditions (heat aging) do not fall, and mold goods and a void, does not arise etc. Decomposition of the polymer at the time of heating is mentioned to one of the important factors of these phenomena. Especially polyacetal resin is essentially easy to be decomposed from the chemical structure easily under acidity or alkaline conditions under a heating oxidizing atmosphere. Therefore, as an essential technical problem of polyacetal resin, thermal stability is high and controlling generating of the formaldehyde from a molding processing process or mold goods is mentioned. Formaldehyde is activity chemically, and if it becomes a formic acid by oxidation, and has a bad influence on thermal resistance or uses for the components of the electrical and electric equipment etc., a metal contact-surface article will corrode, or it will discolor by adhesion of an organic compound, and it will produce a contact fault. Furthermore, formaldehyde itself pollutes the work environment in a subassembly process, and the living environment of the use circumference of a final product.

[0004] In order to stabilize an activity end chemically, the approach of carrying out decomposition removal of the part for an unstable end, and using as an inactive stabilization end about the approach and copolymer which esterify the end of a polymer according to acetylation etc. about a homopolymer, after copolymerizing a trioxane and the monomer which has contiguity carbon to carbon bonds, such as cyclic ether and an annular formal, at the time of a polymerization etc. is learned. However, at the time of heating, \*\*\* decomposition in the principal chain part of a polymer also takes place, the prevention cannot be coped with only by the above-mentioned processing, but addition of an antioxidant and other stabilizers is made indispensable practical.

[0005] However, even if it blends these stabilizers, it is difficult to control decomposition of polyacetal resin completely, and in the case of melting processing by the extrusion and the forming cycle for preparing a constituent in fact, an operation of heat and oxygen is received within the cylinder of an extruder or a making machine, formaldehyde occurs from decomposition and the end which is not fully stabilized of a principal chain and work environment is worsened at the time of extrusion-molding processing. Moreover, if it fabricates over long duration, while a fines-like object and tarry material will adhere to metal mold (mold deposit) and reducing working efficiency, it is one of the maximum factors to which the surface state of mold goods is reduced. Furthermore, the fall of a mechanical strength and discoloration of resin arise by polymer decomposition. From such a point, great efforts are continued in quest of the more effective stabilization formula about polyacetal resin.

[0006] As an antioxidant added by polyacetal resin, the phenolic compound (hindered phenol) which has steric

hindrance, and the amine compound (hindered amine) which has steric hindrance are known, and a melamine derivative, an amidine compound, an alkali-metal hydroxide and an alkaline-earth-metal hydroxide, organic, or an inorganic-acid salt is used as other stabilizers. Moreover, an antioxidant is usually used combining other stabilizing agents. However, even if it uses such an additive, it is difficult to give high stability to polyacetal resin.

[0007] By using the giant-molecule quantification melamine derivative by the polycondensation of a melamine and formaldehyde, thermal stability is raised in JP,55-50502,B and JP,6-73267,A, and improving a mold deposit and blooming nature is proposed. However, even if it uses a giant-molecule quantification melamine derivative, it is difficult to still control generation of formaldehyde notably.

[0008] In order to improve the thermal stability and antioxidation nature of polyacetal, the polyacetal constituent containing the stabilizing agent which consisted of a phenolic compound and nitrogen content compounds, such as hydantoin and its derivative, is indicated by JP,48-88136,A. However, even if it adds a hydantoin compound, it is difficult to maintain the formaldehyde yield from polyacetal resin on very low level.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to provide with mold goods the resin constituent which can improve the thermal stability of polyacetal resin, especially the melting stability at the time of fabrication and its manufacture approach, and a list.

[0010] Other purposes of this invention can control generation of formaldehyde remarkably by little addition, and are to provide with mold goods the polyacetal resin constituent which can improve work environment and its manufacture approach, and a list.

[0011] It improves the quality of mold goods while it controls generation of formaldehyde and can control adhesion of a decomposition product etc. in metal mold, and extraction of the decomposition product from mold goods and the heat deterioration of mold goods, even if the purpose of further others of this invention is under a severe condition, and it is to provide with mold goods the polyacetal resin constituent which can improve a moldability and its manufacture approach, and a list.

[0012]

[Means for Solving the Problem] The nitrogen content compound which has the specific chemical structure finds out having effectiveness remarkable as the stabilizer of polyacetal resin, especially a stabilizer at the time of processing, and this invention persons came to complete this invention, as a result of performing retrieval examination of a series of nitrogen content compounds about the stabilizer of polyacetal resin, in order to attain the above-mentioned purpose.

[0013] That is, the polyacetal resin constituent of this invention consists of polyacetal resin and an annular nitrogen content compound. said annular nitrogen content compound contains  $-NR_1C(=NH)NR_2C(=X_1)-$  ( $R_1$  and  $R_2$  are the same — or it differs, a hydrogen atom, an alkyl group, or an acyl group is shown, and  $X_1$  shows an oxygen atom, a sulfur atom, or an imino group.) as a configuration unit of a ring. The amount of said annular nitrogen content compound used is 0.01 – 10 weight section extent for example, to the polyacetal resin 100 weight section. Said constituent may contain the antioxidant further.

[0014] By the approach of this invention, the polyacetal resin constituent with which thermal stability and processing stability have been improved is manufactured by mixing polyacetal resin and the annular nitrogen content compound which has specific structure. Furthermore, the mold goods which consisted of said polyacetal resin constituents are also contained in this invention.

[0015] In addition, in this specification, "the 2nd nitrogen content compound" means nitrogen content compounds other than said annular nitrogen content compound.

[0016]

[Embodiment of the Invention] The resin constituent of this invention consists of polyacetal resin and an annular nitrogen content compound.

[0017] Polyacetal resin is a high molecular compound which makes an oxy-methylene group ( $-CH_2O-$ ) a main configuration unit, and the polyacetal copolymers (for example, the Polyplastics make, a trade name "Duracon" etc.) which contain other comonomer units in addition to polyacetal homopolymers (for example, the U.S. Du Pont make, a trade name "Dirline", the Asahi Chemical Co., Ltd. make, a trade name "TENAKKU 4010", etc.) and an oxy-methylene group are contained. In a copolymer, with a carbon number of about (preferably about two to four carbon number) two to six oxy-alkylene units (for example, an oxyethylene radical ( $-CH_2CH_2O-$ ), an oxypropylene radical, an oxy-tetramethylen radical, etc.) are included per comonomer. the content of a comonomer unit — small quantity, for example, the polyacetal resin whole, — receiving — 0.01-20-mol % —

desirable — 0.03–10–mol % (for example, 0.05–5–mol %) — it can choose from the range of about 0.1–5 mol % still more preferably.

[0018] Polyacetal copolymers may be the copolymer which consisted of two components, a terpolymer which consisted of three components. Polyacetal copolymers may be a block copolymer besides a random copolymer, a graft copolymer, etc. Moreover, polyacetal resin may be not only a line but branching structure, and may have the structure of cross linkage. Furthermore, the end of polyacetal resin may be stabilized according to esterification with carboxylic acids, such as an acetic acid and a propionic acid, or those anhydrides etc. There is especially no limit, and if melting shaping is possible also for the polymerization degree of polyacetal, and whenever [ branching ], and a degree of cross linking, they are good.

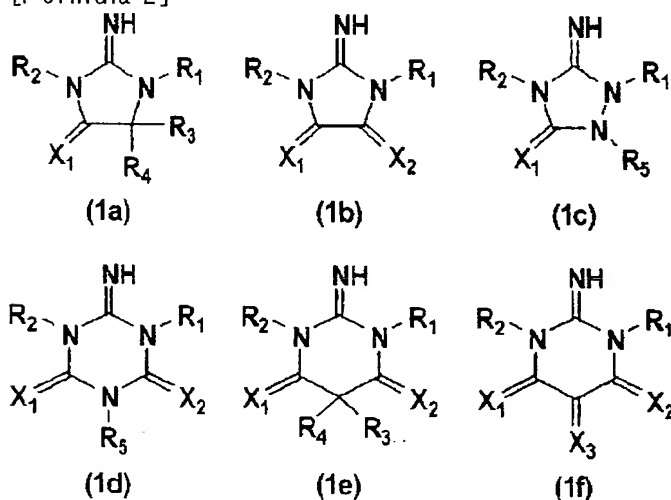
[0019] Said polyacetal resin can be manufactured by carrying out the polymerization of cyclic ether, such as aldehydes, such as formaldehyde, a paraformaldehyde, and an acetaldehyde, a trioxane, ethyleneoxide, propylene oxide, 1,3-dioxolane, a diethylene-glycol formal, and a 1,4-butanediol formal, or the annular formal.

[0020] By adding the annular nitrogen content compound which has the specific chemical structure, the special feature of this invention raises the thermal stability and processing stability of polyacetal resin, and is in the point which controls generating of formaldehyde remarkably. If said annular nitrogen content compound is used, the stabilization effect which exceeds the conventional stabilizer far can be discovered, and the polyacetal resin constituent excellent in thermal stability and workability can be obtained.

[0021] The annular nitrogen content compound has the annular configuration unit expressed with formula (1)–NR1 C(=NH) NR2 C(=X1)–. As such an annular nitrogen content compound, the compound expressed with following type (1a) – (1f) is contained.

[0022]

[Formula 2]



[0023] (the inside of a formula, R1, R2, and R5 are the same — or it differs, a hydrogen atom, an alkyl group, or an acyl group is shown, and R3 and R4 are the same — or it differs, a hydrogen atom, an alkyl group, an ester group, or the amino group is shown, and X1, X2, and X3 are the same — or it differs and an oxygen atom, a sulfur atom, or an imino group is shown.)

It sets at said ceremony and is R1–R5. As an alkyl group expressed, it is C 1–4. An alkyl group especially a methyl group, or an ethyl group can be illustrated. R1 and R2 And R5 As an acyl group expressed, it is C 1–4. An acyl group especially a formyl group, an acetyl group, or a propionyl radical can be illustrated. As an ester group expressed with R3 and R4, an acyloxy radical (C2–5 acyloxy radical), an alkoxy carbonyl group (C1–4 alkoxy-carbonyl group), etc. can be illustrated. The amino group expressed with R3 and R4 may be permuted to alkyl groups (C1–4 alkyl groups, such as a methyl group etc.), acyl groups (C1–4 acyl groups, such as an acetyl group etc.), etc. Moreover, X1, X2, and X3 are an oxygen atom, a sulfur atom, and a substituent chosen from a imino group (NH), and an oxygen atom or its an imino group is especially desirable.

[0024] About the number of the nitrogen atoms which constitute a ring, two or more (2–4 pieces) pieces are desirable, and especially 2–3 pieces are desirable. As an annular nitrogen content compound, as long as it has said structure, although not influenced by especially the magnitude of heterocycle, 5 membered-ring compound or 6 membered-ring compounds are [ that what is necessary is just a ring compound ] desirable. These annular

nitrogen content compounds may be used independently, or may be combined two or more sorts and may be used.

[0025] The compound which contains in a ring frame said formula (1a) and (1b) two nitrogen atoms which are expressed, or the compound which contains in a ring frame three nitrogen atoms which are expressed with said formula (1c) is contained in a desirable nitrogen content compound as a 5 membered-ring nitrogen content compound. Glycocyamidine or its derivatives (for example, glycocyamidine, thioglycocyamidine, creatinine, 4-methyl glycocyamidine, 4, and 4-glycocyamidine etc.) are contained in the compound which has the structure of a formula (1a). Annular guanidine similar to oxalyl guanidine or its structure to the compound which has the structure of a formula (1b) (For example, oxalyl guanidine, 2, 4-diimino parabanic acid, 2 and 4, 5-TORIIMINO parabanic acid, etc.) etc. — to the compound which is contained and has the structure of a formula (1c) The compounds (for example, imino urazole, imino thio urazole, GUANAJIN, etc.) which permuted at least one oxo-radical by the imino group (=NH) between two oxo-radicals (=O) of urazole are contained.

[0026] The compound which has the compound which has three nitrogen atoms like said formula (1d) as a ring configuration unit, said formula (1e), or (1f) two nitrogen atoms which are expressed as a ring configuration unit is mentioned to desirable 6 membered-ring nitrogen content compound. As a compound which has the structure of a formula (1d), isocyanuric acid imide or its derivatives (for example, iso ammelide, iso AMMERIN, or these N substitution products etc.) are contained, and annular guanidine, such as malonyl guanidine and tart RONIRU guanidine, or the derivative of those is mentioned as a compound which has the structure of a formula (1e), for example. Annular guanidine compounds, such as meso KISARIRU guanidine, are contained in the compound which has the structure of a formula (1f). These annular nitrogen content compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0027] In said annular nitrogen content compound, a formula (1a) or (1d) the compound expressed is desirable, and glycocyamidine (especially creatinine etc.), such as glycocyamidine or its derivative, isocyanuric acid imide, or especially its derivative is desirable.

[0028] the addition of said annular nitrogen content compound — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.01 — 10 weight section (for example, 0.01 — 5 weight section) — desirable — 0.02 — 5 weight section — even if it is 0.03 — 2.5 weight section extent still more preferably and is 0.03 — 1.5 weight section (for example, 0.1 — 1.5 weight section) extent, generation of formaldehyde can be controlled notably.

[0029] Said annular nitrogen content compound may be used combining an antioxidant, the 2nd nitrogen content compound, alkali, or an alkaline earth metal compound (especially an organic carboxylic-acid metal salt, a metallic oxide, a metal carbonate, a metal inorganic-acid salt), although remarkable stability can be given to polyacetal resin even if it is independent [ its ].

[0030] For example, phenol systems (hindered phenols etc.), an amine system, the Lynn system, a sulfur system, a hydroquinone system, a quinoline system antioxidant, etc. are contained in an antioxidant.

[0031] In a phenolic antioxidant, hindered phenols (4-methyl-6-t-butylphenol), for example, 2,2'-methylene bis, 4,4'-methylenebis (2, 6-G t-butylphenol), 4, and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-butylphenol), 2,6-di-t-butyl-p-cresol, 1 and 3, 5-trimethyl -2, 4, 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene, A-1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], A triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], n-octadecyl-3-(4' and 5'-G t-butylphenol) propionate, n-octadecyl-3-(4'-hydroxy - 3' and 5'-G t-butylphenol) propionate, Stearyl-2-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxy phenol) propionate, Distearyl -3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl phosphonate, 2-t-butyl-6-(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenyl acrylate, N and N'-hexa methylenebis (3 5 - G t-butyl-4-hydroxy-hydranalium thinner MAMIDO), 3, 9-screw {2-[3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy]-1 and 1-dimethyl ethyl}-tetraoxaspiro [ 2, 4, 8, and 10-] [5, 5] undecane, 4,4'-thiobis (3-methyl-6-t-butylphenol), 1 and 1, 3-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenol) butane, etc. are contained.

[0032] In an amine system antioxidant, it is hindered amine, for example, 4-methoxy. - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-benzoyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-phenoxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, a screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) OGISA rate, Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) malonate, A screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) horse mackerel peat, Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, Screw (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) sebacate, Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) terephthalate, 1, 2-screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyloxy) ethane, Phenyl-1-naphthylamine, phenyl-2-naphthylamine, N, and N'-diphenyl -1, 4-phenylenediamine, N-phenyl-N'-cyclohexyl -1, 4-phenylenediamine, etc. are contained.



[0033] In the Lynn system anti-oxidant, for example, tri-isodecyl phosphite, triphenyl phosphite, Tris nonylphenyl phosphite, diphenyl isodecyl phosphite, Phenyl di-isodecyl phosphite, 2,2-methylene bis (4,6-di-t-butylphenyl)octyl phosphite, 4 and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-butylphenyl) JITORIDE sill phosphite, Tris (2, 4-G t-butylphenyl) phosphite, tris (2-t-butyl-4-methylphenyl) phosphite, Tris (2, 4-G t-amyl phenyl) phosphite, tris (2-t-butylphenyl) phosphite, Screw (2-t-butylphenyl) phenyl phosphite, tris [2-(1 and 1-dimethyl propyl)-phenyl] phosphite, Tris [2 and 4-(1 and 1-dimethyl propyl)-phenyl] phosphite, Phosphite compound; and triethyl phosphines, such as tris (2-cyclohexyl phenyl) phosphite and tris (2-t-butyl-4-phenyl phenyl) phosphite, A TORIPURO pill phosphine, tributyl phosphine, tri-cyclohexyl phosphine, A diphenyl vinyl phosphine, allyl compound diphenylphosphine, triphenyl phosphine, A methylphenyl-p-anisyl phosphine, p-anisyl diphenylphosphine, p-tolyl diphenylphosphine, a G p-anisyl phenyl phosphine, A G p-tolyl phenyl phosphine, a tree m-aminophenyl phosphine, A tree 2, 4-dimethylphenyl phosphine, trees 2 and 4, 6-trimethyl phenyl phosphine, Phosphine compounds, such as tree o-tolyl phosphine, tree m-tolyl phosphine, tree p-tolyl phosphine, tree o-anisyl phosphine, tree p-anisyl phosphine, 1, and 4-screw (diphenyl phosphino) butane, etc. are contained.

[0034] 2,5-di-t-butylhydroquinone etc. is contained in a hydroquinone system anti-oxidant, and it is for example, 6-ethoxy in a quinoline system anti-oxidant. - 2, 2, 4-trimethyl -A 1 and 2-dihydroquinoline etc. is contained and dilauryl thiodipropionate, distearyl thiodipropionate, etc. are contained in a sulfur system anti-oxidant.

[0035] these antioxidants — one sort — or two or more sorts can be used together. A phenolic antioxidant (especially hindered phenols) etc. is contained in a desirable antioxidant. Also in hindered phenols, especially, for example C2-10 alkylene diol-screws, such as a 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] [3-(3 and 5-G branching C 3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate]; for example Triethylene glycol-screw [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) JI or TORIOKISHI C 2-4, such as propionate] Alkylene diol-screw [3-(3 and 5-G branching C 3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate]; for example C 3-8, such as glycerol tris [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] Alkylene triol-screw [3-(3 and 5-G branching C 3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate]; for example Pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) C 4-8 such as propionate] Alkylene tetra-all tetrakis [3-(3 5-G branching C3-6 alkyl-4-hydroxyphenyl) propionate] etc. is desirable.

[0036] These antioxidants are independent or can be used two or more sorts. the content of an antioxidant — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.01 - 5 weight section — desirable — the 0.05 - 2.5 weight section — it can choose from the range of 0.1 - 1 weight section extent especially.

[0037] A low molecular weight compound and a high molecular compound (nitrogen content resin) are contained in the 2nd nitrogen content compound. As a nitrogen content low molecular weight compound, for example Fatty amines, such as monoethanolamine and diethanolamine, and aromatic amines (aromatic series secondary amine or tertiary amine, such as ortho toluidine, para toluidine, and p-phenylene diamine) An amide compound (multiple-valued carboxylic amide, such as a chestnut amide and isophthalic acid diamide, p-amino benzamide, etc.), A hydrazine or its derivative (hydrazides, such as a hydrazine, a hydrazone, and multiple-valued carboxylic-acid hydrazide etc.), ureas (a urea, an ethylene urea, thiourea, or those derivatives) and poly amino triazine (guanamines, such as guanamine, acetoguanamine, and benzoguanamine, or those derivatives —) A melamine or its derivative, a uracil or its derivative, cytosines (a uracil, uridine, etc.), or the derivatives (a cytosine, cytidine, etc.) of those can be illustrated.

[0038] the amino resin (a urea-resin —) generated by the reaction with formaldehyde as 2nd nitrogen content resin, for example Condensation resin, such as thio-urea resin, guanamine resin, melamine resin, and guanidine resin, Copolycondensation resin, such as urea-melamine resin, urea-benzoguanamine resin, phenol-melamine resin, benzoguanamine-melamine resin, and aromatic series polyamine-melamine resin etc., Aromatic amine-formaldehyde resins (aniline resin etc.), polyamide resin for example, independent or copolymerization polyamides, such as nylon 3, nylon 6, Nylon 66, Nylon 11, Nylon 12, nylon MXD6, Nylon 46, Nylon 610, nylon 6 - 11, Nylon 612, and nylon 6 -66-610, — Polyester amide, such as a permutation polyamide which has a methyl radical and an alkoxy methyl group, polyamidoimide, polyacrylamide, the poly amino thioether, etc. can be illustrated.

[0039] Ureas (a urea or its derivative), poly amino triazine (a melamine or its derivative), and nitrogen content resin (amino resin, such as a urea-resin and melamine resin, polyamide resin, etc.) are contained in the 2nd desirable nitrogen content compound. Especially a melamine, amino resin (melamine resin etc.), and polyamide resin are desirable, and bridge formation amino resin is desirable also in amino resin. furthermore, melamine



resin (melamine-formaldehyde resin) — especially bridge formation melamine resin is desirable.

[0040] said 2nd nitrogen content compound — independent — or two or more sorts — combining — it can be used — the amount used — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.01 – 5 weight section — it can choose from the range of 0.05 – 2.5 weight section (especially 0.1 – 1 weight section) extent preferably.

[0041] as alkali or an alkaline-earth-metal compound — salt [ of alkali metal (sodium, potassium, etc.) or alkaline earth metal (calcium, magnesium, etc.), and an organic carboxylic acid ]; — metal inorganic-acid salts, such as a salt of metal carbonate; alkali metal (sodium, potassium, etc.) or alkaline earth metal (calcium, magnesium, etc.), such as metallic-oxide;  $\text{CaCO}_3$ , such as  $\text{CaO}$  and  $\text{MgO}$ , and  $\text{MgCO}_3$ , and a boric acid and a phosphoric acid, etc. can be illustrated.

[0042] As a carboxylic acid which constitutes said carboxylic-acid metal salt, with a carbon number of about one to 36 saturation or partial saturation aliphatic carboxylic acid can be used. Moreover, these aliphatic carboxylic acid may have hydroxyl.

[0043] As said saturation aliphatic carboxylic acid, an acetic acid, a propionic acid, butanoic acid, a caproic acid, A caprylic acid, a capric acid, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, Stearin acid, arachidic acid, behenic acid, a lignoceric acid, a cerotic acid, Saturation C1–36 monocarboxylic acid, such as a montanoic acid, a melissic acid, and a cello blastin acid, Saturation C3–36 dicarboxylic acid, such as oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, and an adipic acid, Multiple-valued carboxylic acids, such as saturation C6–36 tricarboxylic acid, such as tricarballic acid and butane tricarboxylic acid, Or these oxy acid (for example, a lactic acid, hydroxybutyric acid, a hydroxy lauric acid, a hydroxy palmitic acid, hydroxy stearin acid, a malic acid, a citric acid, etc.) etc. can be illustrated.

[0044] As said partial saturation aliphatic carboxylic acid, partial saturation C3–36 carboxylic acids or these oxy acid (for example, a PUROI all acid, a steer roll acid, etc.), such as undecylenic acid, oleic acid, an elaidic acid, a cetoleic acid, an erucic acid, brassidic acid, a sorbic acid, linolic acid, a linolenic acid, and an arachidonic acid, etc. can be illustrated.

[0045] that said alkali or an alkaline-earth-metal compound is independent or two sorts or more — combining — it can be used — the rate — for example, the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.001 – 10 weight section — it can choose from the range of 0.001 – 5 weight section (especially 0.001 – 2 weight section) extent preferably.

[0046] Said antioxidant, said 2nd nitrogen content compound and alkali, or an alkaline-earth-metal compound may be used combining it, respectively. As an annular nitrogen content compound (A), and an antioxidant and/or the 2nd nitrogen content compound (B), furthermore, comparatively (weight ratio) (Former A) / (Latter B)  $= 0.01 / 1 - 10 / 1$  — desirable —  $0.1 / 1 - 10 / 1$  (for example,  $0.2 / 1 - 10 / 1$ ) — it can choose from the range of  $10 / 0.3 / 1 - 1$  (for example,  $0.5 / 1 - 5 / 1$ ) extent still more preferably. [ for example, ] If the rate of an annular nitrogen content compound increases especially, the amount of generation of formaldehyde is great improvable.

[0047] such a component (A) of a rate and a total amount of (B) — usually — the polyacetal resin 100 weight section — receiving — 0.05 – 15 weight section — desirable — 0.1 – 10 weight section — it is 0.1 – 5 weight section (for example, 0.1 – 3 weight section) extent still more preferably.

[0048] the coloring agent which contains various additives, for example, a color, and a pigment in the polyacetal resin constituent of this invention if needed, a release agent, a nucleating additive, an antistatic agent, a flame retarder, a surfactant, various polymers, a bulking agent, etc. — one sort — or two or more sorts may be combined and you may add.

[0049] The polyacetal resin constituents of this invention may be powder-like mixture and melting mixture, and can be prepared by mixing by the approach of common use of polyacetal resin and an annular nitrogen content compound. For example, after mixing \*\* each component, kneading with the extruder of one shaft or two shaft extruding and preparing a pellet, The pellet (masterbatch) with which presentations once differ is prepared. the approach of fabricating, and \*\* — Specified quantity mixing (dilution) of the pellet is carried out, shaping is presented, after making a scavenger adhere to the pellet of the approach of obtaining the mold goods of a predetermined presentation, and \*\* polyacetal resin, by spraying etc., it fabricates and the approach of obtaining the mold goods of a predetermined presentation etc. can be adopted. Moreover, in preparation of the constituent used for mold goods, if the particulate matter (for example, particulate matter which ground a part or all of polyacetal resin) of the polyacetal resin which is a base, and other components (annular nitrogen content compound etc.) are mixed and melting kneading is carried out, it is advantageous to raising distribution

of an additive.

[0050] In a molding processing (especially melting molding processing) process, the polyacetal resin constituent of this invention can control notably generation of the formaldehyde by oxidization or a pyrolysis of polyacetal resin etc., and can improve work environment. Moreover, adhesion (mold deposit) of a decomposition product etc. in metal mold and extraction of the decomposition product from mold goods can be controlled notably, heat aging nature can be improved sharply, and many problems at the time of fabrication can be solved. Therefore, the resin constituents of this invention are approaches, such as the shaping approach of common use, for example, injection molding, extrusion molding, compression molding, blow molding, a vacuum forming, foaming, and rotational casting, and although various mold goods are fabricated, they are useful.

[0051] The polyacetal resin mold goods of this invention which consisted of said polyacetal resin constituents contain the specific annular nitrogen content compound, and there are very few formaldehyde yields. That is, the mold goods which consisted of said polyacetal resin of the former containing stabilizers, such as an antioxidant, generate comparatively a lot of formaldehyde, and pollute the others and the living environment which are corrosion, discoloration, etc., and work environment. For example, it sets to dry type (constant temperature under a desiccation ambient atmosphere), and the formaldehyde yield from the polyacetal resin mold goods generally marketed is 2 the surface area of 1cm. It is about hit 2–5microg, it sets to wet (constant temperature under a humid ambient atmosphere), and is 2 the surface area of 1cm. It is about hit 3–6microg. Moreover, even if it controls a process condition, it sets to dry type (constant temperature under a desiccation ambient atmosphere), and it is 2 the surface area of 1cm. It sets to wet (constant temperature under a humid ambient atmosphere) below 1.5micro [ of hits ] g, and is 2 the surface area of 1cm. It is difficult to obtain the mold goods below 2.5micro [ of hits ] g.

[0052] On the other hand, for the polyacetal resin mold goods of this invention, it sets to dry type and a formaldehyde yield is 2 the surface area of 1cm of mold goods. It is about [ 0.01–1.2micro ] g below 1.2micro (about [ 0–1.2micro ] g) especially preferably below 1.5micro [ of-hits ] g (about [ 0–1.5micro ] g). Moreover, it sets to wet and a formaldehyde yield is 2 the surface area of 1cm of mold goods. It is below 2microg (about [ for example, /0.01–1.7micro ] g) preferably below 2.5micro [ of hits ] g (about [ 0–2.5micro ] g).

[0053] The polyacetal resin mold goods of this invention usually have said formaldehyde yield in dry type and wet both sides in either dry type and wet that what is necessary is just to have said formaldehyde yield.

[0054] In addition, the formaldehyde yield in dry type can be measured as follows. After cutting polyacetal resin mold goods as occasion demands and measuring surface area, the suitable amount (for example, extent set to 2 the surface area of 10–50cm) of the mold goods is put into a well-closed container (capacity of 20ml), and it is left at the temperature of 80 degrees C for 24 hours. then, the inside of this well-closed container — water — 5ml — pouring in — the amount of formalin of this water solution — JIS K — a quantum is carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde yield per surface area of mold goods (mug/cm<sup>2</sup>) is calculated.

[0055] Moreover, a wet formaldehyde yield can be measured as follows. After cutting polyacetal resin mold goods as occasion demands and measuring surface area, the suitable amount (for example, extent set to 2 the surface area of 10–100cm) of the mold goods is hung and sealed on the lid of the well-closed container (capacity 1L) containing 50ml of distilled water, and it is left at the temperature of 60 degrees C in a thermostat for 3 hours. then, a room temperature — 1 hour — leaving it — the amount of formalin of the water solution in a well-closed container — JIS K — a quantum is carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde yield per surface area of mold goods (mug/cm<sup>2</sup>) is calculated.

[0056] A numerical convention of said formaldehyde yield in this invention as long as polyacetal resin and an annular nitrogen content compound are included — the additive (the usual stabilizer —) of common use in the mold goods of an inorganic bulking agent and the constituent containing other polymers mold goods [ not only , of the polyacetal resin constituent containing a release agent etc. /not only ] It is applicable also about the mold goods (for example, a multi-color molding article, covering mold goods, etc.) with which most front faces (for example, 50 – 100%) of the mold goods consisted of polyacetal resin.

[0057] The mold goods of this invention are suitably used as the components and a member of the mechanism elements (active parts, passive component, etc.) of the automobile field, or the electrical and electric equipmer and the electronic field, building materials and the piping field, daily necessities (life) and the cosmetics field, and a medical field (medicine and the therapy field), although it is usable for any applications (for example, the knob as bicycle components, a lever, etc.) from which formaldehyde serves as evil.

[0058] More specifically as a mechanism element of the automobile field, the mounted electrical and electric

equipment and electronic parts, such as electric system components, such as interior parts, such as an inner handle, a FEERU trunk opener, a seat belt buckle, an assistant lap, various switches, a knob, a lever, and a clip, meter, and a connector, audio equipment, and a car navigation device, the components in contact with the metal represented by the carrier plate of a window regulator, door-lock actuator components, mirror components, windshield-wiper-motor system components, the components of a fuel system, etc. can be illustrated.

[0059] the electrical and electric equipment — an electron — a field — a mechanism element — \*\*\*\*\* — polyacetal resin — mold goods — constituting — having — and — a metal — a contact — a large number — existing — a device — components — or — a member — [— for example, — a cassette tape recorder — etc. — audio equipment — VTR (video tape recorder) — eight — mm — video — a video camera — etc. — video equipment — or — a copy machine — facsimile — a word processor — a computer — etc. — OA (office automation) — a device — further — a motor — a spring — etc. — driving force — operating — a toy — telephone — a computer — etc. etc. — being attached — a keyboard — etc. etc. —] — etc. etc. — it can illustrate. Specifically, a chassis (base), gear, a lever, a cam, a pulley, a bearing, etc. are mentioned. furthermore, the light and the magnetic media components (for example, a metal thin film mold magnetic tape cassette, a magnetic disk cartridge, an optical magnetic disk cartridge, etc.) with which at least the part consisted of polyacetal resin mold goods — it can apply to the metal tape cassette for music, a digital audio tape cassette, 8mm video tape cassette, a floppy disk cartridge, a mini disc cartridge, etc. in more detail. As an example of light and magnetic media components, tape cassette components (the body of a tape cassette, a reel, a hub, a guide, a roller, a stopper, lid, etc.), disk cartridge components (the body (case) of a disk cartridge, a shutter, clamping plate, etc.), etc. are mentioned.

[0060] Furthermore, the polyacetal resin mold goods of this invention are used suitable for extensive life relation components, makeup relation components, and medical relation components, such as an electrode holder of building materials and pipe fittings, such as lighting fitting, fittings, piping, a cock, a faucet, and toilet peripheral-device components, stationery, a lip cream and a lip stick container, a scrubber, a water purifier, a spray nozzle, a spray container, an aerosol can, a common container, and a hypodermic needle.

[0061]

[Effect of the Invention] Since the polyacetal resin constituent of this invention contains the annular nitrogen content compound which has the specific chemical structure, it can improve sharply the thermal stability (especially melting stability at the time of fabrication) of polyacetal resin. Moreover, about said annular nitrogen content compound, the yield of formaldehyde can be extremely controlled to a low by little addition, and work environment can be improved greatly. Furthermore, even if it is under a severe condition, generation of formaldehyde can be controlled, extraction of adhesion (mold deposit) of a decomposition product in metal mold and the decomposition product of mold goods and the heat deterioration of mold goods can be controlled, and the quality and the moldability of mold goods can be improved.

[0062]

[Example] This invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example.

[0063] In addition, in the example and the example of a comparison, about the yield of the formaldehyde from dry type and wet mold goods, it is the following, and made and evaluated.

After putting the resin sample of ten [formaldehyde yield from mold goods in dry type] test pieces (2mmx2mmx50mm) (the total surface area of about 40cm<sup>2</sup>) into the well-closed container (capacity of 20ml) and heating within a thermostat at the temperature of 80 degrees C for 24 hours, air cooling was carried out to the room temperature, and 5ml of distilled water was poured in in the syringe. the amount of formalin of this water solution — JIS K — the quantum was carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde gas yield per surface area (μg/cm<sup>2</sup>) was computed.

[0064] After hanging and sealing the test piece (100mmx40mmx 2mm; the total surface area of 85.6cm<sup>2</sup>) which excised and obtained four sides from [formaldehyde yield from wet mold goods] plate-like mold goods (120mmx120mmx2mm) on the lid of the bottle made from polyethylene containing 50ml of distilled water (capacity 1L) and leaving it at the temperature of 60 degrees C in a thermostat for 3 hours, it put at the room temperature for 1 hour. the amount of formalin of the water solution in the bottle made from polyethylene — JIS K — the quantum was carried out according to 0102 and 29 (term of formaldehyde), and the formaldehyde yield per surface area of mold goods (μg/cm<sup>2</sup>) was computed.

[0065] After mixing at a rate which shows the anti-oxidant [pentaerythritol tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-

hydroxyphenyl) propionate] 0.3 weight section and a creatinine in Table 1 in examples 1-2 and the example 1 of a comparison - the 2 polyacetal-resin 100 weight section, melting mixing was carried out with the twin screw extruder, and the constituent of a pellet type was prepared in them. Using this pellet, with the injection molding machine, the test piece was fabricated and the above-mentioned evaluation was performed using this test piece. A result is shown in Table 1.

[0066] In addition, it evaluated like the above about the non-added example of a nitrogen content compound, and the example using cyanoguanidine as a nitrogen content compound for the comparison. The polyacetal resin and the nitrogen content compound which were used in the example and the example of a comparison are as follows.

- [0067] 1. Polyacetal Resin (a) : Polyacetal Resin Copolymer (Polyplastics Make, "Duracon")  
 2. Anti-oxidant (B) : Pentaerythritol Tetrakis [3-(3, 5-G T-Butyl-4-Hydroxyphenyl) Propionate]  
 3. Nitrogen Content (Compound C): Creatinine (D): — Cyanoguanidine [0068]

[Table 1]

表 1

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
ポリアセタール樹脂 (重量部)	a 100	a 100	a 100	a 100
酸化防止剤 (重量部)	b 0.3	b 0.3	b 0.3	b 0.3
窒素含有化合物 (重量部)	c 0.3	c 0.5	—	d 0.5
ホルムアルデヒド発生量 乾式 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	1.1	0.2	>15	2.6
ホルムアルデヒド発生量 湿式 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.9	1.5	9.0	3.6

[0069] While work environment is greatly improvable since the resin constituent of an example has the very small yield of formaldehyde compared with the example of a comparison so that more clearly than a table, the quality and the moldability of mold goods can be improved.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-335518

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 8 L 59/00		C 0 8 L 59/00
C 0 8 K 5/3445		C 0 8 K 5/3445
5/3462		5/3462
5/3472		5/3472
5/3477		5/3477

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-57626	(71) 出願人	390006323 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(22) 出願日	平成11年(1999)3月4日	(72) 発明者	原科 初彦 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-77101	(72) 発明者	栗田 早人 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
(32) 優先日	平10(1998)3月25日	(74) 代理人	弁理士 鍛田 充生
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法

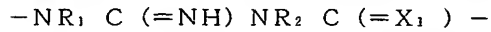
## (57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂の熱安定性及び成形安定性を改善し、ホルムアルデヒドの発生を抑制する。

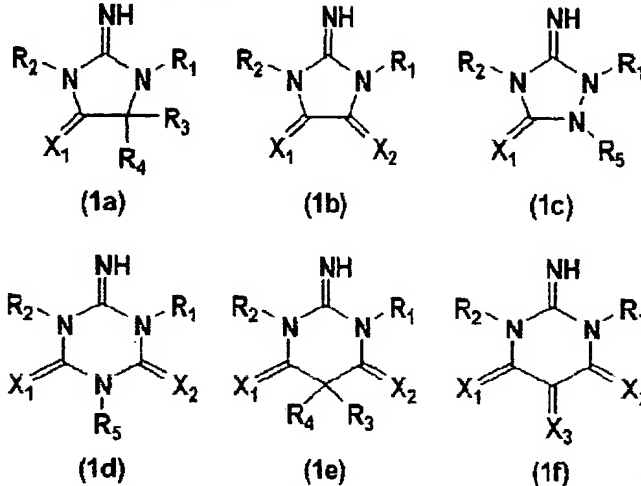
【解決手段】 ポリアセタール樹脂100重量部に対して環状窒素含有化合物0.01～10重量部程度を添加する。環状窒素含有化合物には、 $-NR_1C(=NH)NR_2C(=X_1)-$  (ここで、 $R_1$  及び  $R_2$  は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアシル基を示し、 $X_1$  は、酸素原子、硫黄原子、又はイミノ基を示す。) を環の構成単位として含む環状窒素含有化合物が含まれる。ポリアセタール樹脂には酸化防止剤を添加してもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアセタール樹脂と、下記式



(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアシル基を示し、 $X_1$  は、酸素原子、硫黄原子、又はイミノ基を示す。) を環の構成単位\*



(式中、 $R_3$  及び  $R_4$  は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、エステル基、又はアミノ基を示し、 $R_5$  は、水素原子、アルキル基、又はアシル基を示し、 $X_2$  及び  $X_3$  は、同一又は異なって、酸素原子、硫黄原子、又はイミノ基を示す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、及び  $X_1$  は前記に同じ。) で表わされる化合物である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】 環状窒素含有化合物が、グリコシアミン又はその誘導体である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】 環状窒素含有化合物が、クレアチニンである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項5】 環状窒素含有化合物が、イソシアヌル酸イミド又はその誘導体である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項6】 ポリアセタール樹脂100重量部に対して、環状窒素含有化合物0.01～10重量部を含む請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項7】 さらに、酸化防止剤を含む請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項8】 さらに、第2の窒素含有化合物を含む請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項9】 ポリアセタール樹脂と請求項1記載の環状窒素含有化合物とを混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法。

【請求項10】 請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物で構成されたポリアセタール樹脂成形品。

【請求項11】 (1) 温度80℃で24時間密閉空間で保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm<sup>2</sup> 当たり1.5μg以下、又は(2) 温度60

\*として含む環状窒素含有化合物とを含むポリアセタール樹脂組成物。

【請求項2】 環状窒素含有化合物が、下記式(1a)、(1b)、(1c)、(1d)、(1e)、又は(1f)

【化1】

℃、飽和湿度の密閉空間で3時間保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm<sup>2</sup> 当たり2.5μg以下である請求項10記載のポリアセタール樹脂成形品。

【請求項12】 成形品が、自動車部品、電気・電子部品、建材・配管部品、生活・化粧品用部品及び医用部品から選択される少なくとも1種である請求項10記載のポリアセタール樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

30 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ホルムアルデヒド発生量が著しく抑制され、成形加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、並びに前記樹脂組成物で成形したポリアセタール樹脂成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性及び成形性に優れているため、自動車部品、電気・電子機器部品、その他の精密機械部品、建材・配管部材、生活・化粧品用部品、医用部品などの分野において広く利用されている。しかしながら、用途の拡大、多様化に伴い、その品質に対する要求はより高度化する傾向を示している。

40

【0003】ポリアセタール樹脂に要求される特性として、押出又は成形工程などの加工工程における機械的強度が低下しないこと、金型への付着物(モールドデポジット)が発生しないこと、長期加熱条件下(ヒートエージング)における機械的物性が低下しないこと、成形品のシルバーストリークやボイドなどの成形不良が生じないことなどが挙げられる。これらの現象の重要因子の1つに加熱時のポリマーの分解が挙げられる。特に、ポリ

50

アセタール樹脂は、その化学構造から本質的に、加熱酸化雰囲気下、酸性やアルカリ性条件下では容易に分解されやすい。そのため、ポリアセタール樹脂の本質的な課題として、熱安定性が高く、成型加工過程又は成形品からのホルムアルデヒドの発生を抑制することが挙げられる。ホルムアルデヒドは化学的に活性であり、酸化によりギ酸となり耐熱性に悪影響を及ぼしたり、電気・電子機器の部品などに用いると、金属製接点部品が腐蝕したり有機化合物の付着により変色し、接点不良を生じる。さらにホルムアルデヒド自体が、部品組立工程での作業環境や最終製品の使用周辺の生活環境を汚染する。

【0004】化学的に活性な末端を安定化するため、ホモポリマーについては、重合体の末端をアセチル化などによりエステル化する方法、コポリマーについては、重合時にトリオキサンと環状エーテル、環状ホルマールなどの隣接炭素結合を有するモノマーとを共重合した後、不安定な末端部分を分解除去して不活性な安定末端とする方法などが知られている。しかしながら、加熱時にはポリマーの主鎖部分での解裂分解も起こり、その防止には、上記処理のみでは対処できず、実用的には酸化防止剤及びその他の安定剤の添加が必須とされている。

【0005】しかし、これらの安定剤を配合しても、ポリアセタール樹脂の分解を完全に抑制することは困難であり、実際には組成物を調製するための押出や成形工程での熔融加工の際、押出機や成形機のシリンダー内で熱や酸素の作用を受け、主鎖の分解や十分に安定化されていない末端からホルムアルデヒドが発生し、押出成形時に作業環境を悪化させる。また、長時間にわたり成形を行なうと、金型に微粉状物、タール状物が付着し（モールドデポジット）、作業効率を低下させるとともに、成形品の表面状態を低下させる最大要因の1つとなっている。さらに、ポリマー分解により機械的強度の低下、樹脂の変色が生じる。このような点から、ポリアセタール樹脂については、より効果的な安定化処方求めて多大な努力が続けられている。

【0006】ポリアセタール樹脂に添加される酸化防止剤としては、立体障害を有するフェノール化合物（ヒンダードフェノール）、立体障害を有するアミン化合物（ヒンダードアミン）が知られており、その他の安定剤として、メラミン誘導体、アミジン化合物、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物、有機又は無機酸塩などが使用されている。また、通常、酸化防止剤は他の安定化剤と組み合わせて用いられる。しかし、このような添加剤を用いても、ポリアセタール樹脂に対して高い安定性を付与することは困難である。

【0007】特公昭55-50502号公報及び特開平6-73267号公報には、メラミンとホルムアルデヒドとの重縮合による高分子量化メラミン誘導体を用いることにより、熱安定性を向上させ、モールドデポジットとブルーミング性を改善することが提案されている。し

かし、高分子量化メラミン誘導体を用いても、未だホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制することが困難である。

【0008】特開昭48-88136号公報には、ポリアセタールの熱安定性及び抗酸化性を改善するため、フェノール化合物と、ヒダントイン及びその誘導体などの窒素含有化合物とで構成された安定化剤を含むポリアセタール組成物が開示されている。しかし、ヒダントイン化合物を添加しても、ポリアセタール樹脂からのホルムアルデヒド発生量を極めて低いレベルに維持することが困難である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ポリアセタール樹脂の熱安定性、特に成形加工時の熔融安定性を改善できる樹脂組成物およびその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、少量の添加でホルムアルデヒドの生成を著しく抑制でき、作業環境を改善できるポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0011】本発明のさらに他の目的は、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制して、金型への分解物などの付着、成形品からの分解物の浸出や成形品の熱劣化を抑制できるとともに成形品の品質を向上し、成形性を改善できるポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するため、ポリアセタール樹脂の安定剤に関して一連の窒素含有化合物の探索検討を行なった結果、特定の化学構造を有する窒素含有化合物が、ポリアセタール樹脂の安定剤、特に加工時の安定剤として顕著な効果を有することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂と環状窒素含有化合物とで構成されている。前記環状窒素含有化合物は、 $-NR_1C(=NH)NR_2C(=X_1)-$  ( $R_1$  及び  $R_2$  は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアシル基を示し、 $X_1$  は、酸素原子、硫黄原子、又はイミノ基を示す。) を環の構成単位として含んでいる。前記環状窒素含有化合物の使用量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01~10重量部程度である。前記組成物は、さらに酸化防止剤を含んでもよい。

【0014】本発明の方法では、ポリアセタール樹脂と、特定の構造を有する環状窒素含有化合物とを混合することにより、熱安定性及び加工安定性が改善されたポリアセタール樹脂組成物を製造する。さらに、本発明には、前記ポリアセタール樹脂組成物で構成された成形品も含まれる。



【0015】なお、本明細書において、「第2の窒素含有化合物」とは、前記環状窒素含有化合物以外の窒素含有化合物をいう。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂と、環状窒素含有化合物とで構成されている。

【0017】ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン基( $-\text{CH}_2\text{O}-$ )を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー(例えば、米国デュポン社製、商品名「デルリン」、旭化成(株)製、商品名「テナック4010」など)、オキシメチレン基以外に他のコモノマー単位を含有するポリアセタールコポリマー(例えば、ポリプラスチック(株)製、商品名「ジュラコン」など)が含まれる。コポリマーにおいて、コモノマー単位には、炭素数2~6程度(好ましくは炭素数2~4程度)のオキシアルキレン単位(例えば、オキシエチレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ )、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など)が含まれる。コモノマー単位の含有量は、少量、例えば、ポリアセタール樹脂全体に対して、0.01~20モル%、好ましくは0.03~10モル%(例えば、0.05~5モル%)、さらに好ましくは0.1~5モル%程度の範囲から選択できる。

【0018】ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー、グラフト\*

\*コポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸又はそれらの無水物とのエステル化などにより安定化してもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、熔融成形可能であればよい。

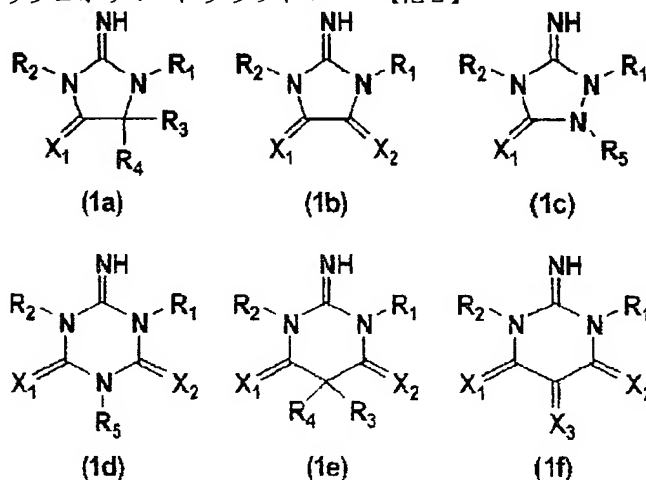
【0019】前記ポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキサラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマールなどの環状エーテルや環状ホルマールを重合することにより製造できる。

【0020】本発明の特色は、特定の化学構造を有する環状窒素含有化合物を添加することにより、ポリアセタール樹脂の熱安定性、及び加工安定性を向上させ、ホルムアルデヒドの発生を著しく抑制する点にある。前記環状窒素含有化合物を用いると、従来の安定剤をはるかに凌駕する安定化効果が発現し、熱安定性及び加工性に優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることができる。

【0021】環状窒素含有化合物は、式(1)-NR<sub>1</sub>C(=NH)NR<sub>2</sub>C(=X<sub>1</sub>)-で表わされる環状構成単位を有している。このような環状窒素含有化合物としては、下記式(1a)~(1f)で表わされる化合物が含まれる。

#### 【0022】

【化2】



【0023】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及びR<sub>5</sub>は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、又はアシル基を示し、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、エステル基、又はアミノ基を示し、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、及びX<sub>3</sub>は、同一又は異なって、酸素原子、硫黄原子、又はイミノ基を示す。)

前記式において、R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>で表わされるアルキル基としては、C<sub>1-4</sub>アルキル基、特にメチル基又はエチル基

が例示できる。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>5</sub>で表わされるアシル基としては、C<sub>1-4</sub>アシル基、特にホルミル基、アセチル基、又はプロピオニル基などが例示できる。R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>で表わされるエステル基としては、アシルオキシ基(C<sub>2-5</sub>アシルオキシ基)、アルコキシカルボニル基(C<sub>1-4</sub>アルコキシカルボニル基)などが例示できる。R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>で表わされるアミノ基は、アルキル基(メチル基などのC<sub>1-4</sub>アルキル基など)やアシル基(アセ

チル基などのC<sub>1-4</sub>アシル基など)などで置換されていてもよい。また、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、及びX<sub>3</sub>は、酸素原子、硫黄原子、及びイミノ基(NH)より選択される置換基であり、特に、酸素原子又はイミノ基が好ましい。

【0024】環を構成する窒素原子の数については、2個以上(2~4個)が好ましく、2~3個が特に好ましい。環状窒素含有化合物としては、前記構造を有する限り、環状化合物であればよく、複素環の大きさには特に影響されないが、5員環化合物又は6員環化合物が好ましい。これらの環状窒素含有化合物は、単独で用いてもよく、又は2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0025】好ましい窒素含有化合物には、5員環窒素含有化合物として、前記式(1a)及び(1b)で表わされるような2個の窒素原子を環骨格に含む化合物、又は前記式(1c)で表わされるような3個の窒素原子を環骨格に含む化合物が含まれる。式(1a)の構造を有する化合物には、グリコシアミジン又はその誘導体(例えば、グリコシアミジン、チオグリコシアミジン、クレアチニン、4-メチルグリコシアミジン、4,4-グリコシアミジンなど)などが含まれる。式(1b)の構造を有する化合物には、オキサリルグアニジン又はその構造と類似の環状グアニジン(例えば、オキサリルグアニジン、2,4-ジイミノパラバン酸、2,4,5-トリイミノパラバン酸など)などが含まれ、また、式(1c)の構造を有する化合物には、ウラゾールの2つのオキソ基(=O)のうち、少なくとも1つのオキソ基をイミノ基(=NH)で置換した化合物(例えば、イミノウラゾール、イミノチオウラゾール、グアナジンなど)などが含まれる。

【0026】好ましい6員環窒素含有化合物には、前記式(1d)のような3個の窒素原子を環構成単位として有する化合物、あるいは前記式(1e)又は(1f)で表わされるような2個の窒素原子を環構成単位として有する化合物が挙げられる。式(1d)の構造を有する化合物として、イソシアヌル酸イミド又はその誘導体(例えば、イソアンメリド、イソアンメリン、又はこれらのN置換体など)などが含まれ、式(1e)の構造を有する化合物としては、例えば、マロニルグアニジン、タルトロニルグアニジンなどの環状グアニジン又はその誘導体などが挙げられる。式(1f)の構造を有する化合物には、メソキサリルグアニジンなどの環状グアニジン化合物が含まれる。これらの環状窒素含有化合物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0027】前記環状窒素含有化合物の中では、式(1a)又は(1d)で表わされる化合物が好ましく、グリコシアミジン又はその誘導体などのグリコシアミジン類(特に、クレアチニンなど)、あるいはイソシアヌル酸イミド又はその誘導体が特に好ましい。

【0028】前記環状窒素含有化合物の添加量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01

~10重量部(例えば、0.01~5重量部)、好ましくは0.02~5重量部、さらに好ましくは0.03~2.5重量部程度であり、0.03~1.5重量部(例えば、0.1~1.5重量部)程度であってもホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制できる。

【0029】前記環状窒素含有化合物は、それ単独であってもポリアセタール樹脂に対して顕著な安定性を付与できるが、酸化防止剤、第2の窒素含有化合物、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物(特に、有機カルボン酸金属塩、金属酸化物、金属炭酸塩、金属無機酸塩)などと組み合わせて使用してもよい。

【0030】酸化防止剤には、例えば、フェノール系(ヒンダードフェノール類など)、アミン系、リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤などが含まれる。

【0031】フェノール系酸化防止剤には、ヒンダードフェノール類、例えば、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、n-オクタデシル-3-(4',5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、ステアリル-2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、3,9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール)ブタンなどが含まれる。

【0032】アミン系酸化防止剤には、ヒンダードアミン類、例えば、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラ

10

20

30

40

50

メチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) オキサレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) テレフタレート、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジールオキシ) エタン、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-シクロヘキシル-1, 4-フェニレンジアミンなどが含まれる。

【0033】リン系酸化防止剤には、例えば、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル) ジトリデシルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-アミルフェニル) ホスファイト、トリス(2-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、ビス(2-tert-ブチルフェニル) フェニルホスファイト、トリス[2-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル] ホスファイト、トリス[2, 4-(1, 1-ジメチルプロピル)-フェニル] ホスファイト、トリス(2-シクロヘキシルフェニル) ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4-フェニルフェニル) ホスファイトなどのホスファイト化合物；及びトリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルビニルホスフィン、アリルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルフェニル-p-アニシルホスフィン、p-アニシルジフェニルホスフィン、p-トリルジフェニルホスフィン、ジ-p-アニシルフェニルホスフィン、ジ-p-トリルフェニルホスフィン、トリ-m-アミノフェニルホスフィン、トリ-2, 4-ジメチルフェニルホスフィン、トリ-2, 4, 6-トリメチルフェニルホスフィン、トリ-ortho-トリルホスフィン、トリ-m-トリルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィン、トリ-ortho-アニシルホスフィン、トリ-p-アニシルホスフィン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ) ブタンなどのホスフィン化合物などが含まれる。

【0034】ヒドロキノン系酸化防止剤には、例えば、

2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンなどが含まれ、キノリン系酸化防止剤には、例えば、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどが含まれ、イオウ系酸化防止剤には、例えば、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどが含まれる。

【0035】これらの酸化防止剤は1種又は2種以上併用することができる。好ましい酸化防止剤には、フェノール系酸化防止剤(特に、ヒンダードフェノール類)などが含まれる。ヒンダードフェノール類の中でも、特に、例えば、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC<sub>2-10</sub>アルキレンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]；例えば、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのジ又はトリオキシC<sub>2-4</sub>アルキレンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]；例えば、グリセリントリ-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC<sub>3-8</sub>アルキレントリオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]；例えば、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC<sub>4-8</sub>アルキレントetraオールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などが好ましい。

【0036】これらの酸化防止剤は単独で、又は二種以上使用できる。酸化防止剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~2.5重量部、特に0.1~1重量部程度の範囲から選択できる。

【0037】第2の窒素含有化合物には、低分子化合物や高分子化合物(窒素含有樹脂)が含まれる。窒素含有低分子化合物としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの脂肪族アミン、芳香族アミン類(ortho-トルイジン、p-トルイジン、p-フェニレンジアミンなどの芳香族第2級アミン又は第3級アミン)、アミド化合物(マロンアミド、イソフタル酸ジアミドなどの多価カルボン酸アミド、p-アミノベンズアミドなど)、ヒドラジン又はその誘導体(ヒドラジン、ヒドラゾン、多価カルボン酸ヒドラジドなどのヒドラジドなど)、尿素類(尿素、エチレン尿素、チオ尿素又はそれらの誘導体)、ポリアミノトリアジン類(グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどのグアナミン類又はそれらの誘導体、メラミン又はその誘導体)、ウラシル又はその誘導体(ウラシル、ウリジンなど)、シトシン又はその誘導体(シトシン、シチジンな

10

20

30

40

50

ど)などが例示できる。

【0038】第2の窒素含有樹脂としては、例えば、ホルムアルデヒドとの反応により生成するアミノ樹脂(尿素樹脂、チオ尿素樹脂、グアナミン樹脂、メラミン樹脂、グアニジン樹脂などの縮合樹脂、尿素-メラミン樹脂、尿素-ベンゾグアナミン樹脂、フェノール-メラミン樹脂、ベンゾグアナミン-メラミン樹脂、芳香族ポリアミン-メラミン樹脂などの共縮合樹脂など)、芳香族アミン-ホルムアルデヒド樹脂(アニリン樹脂など)、ポリアミド樹脂(例えば、ナイロン3、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、ナイロン4-6、ナイロン6-10、ナイロン6-11、ナイロン6-12、ナイロン6-66-610などの単独又は共重合ポリアミド、メチロール基やアルコキシメチル基を有する置換ポリアミドなど)、ポリエステルアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルアミド、ポリアミノチオエーテルなどが例示できる。

【0039】好ましい第2の窒素含有化合物には、尿素類(尿素又はその誘導体)、ポリアミノトリアジン類(メラミン又はその誘導体)、窒素含有樹脂(尿素樹脂、メラミン樹脂などのアミノ樹脂、ポリアミド樹脂など)が含まれる。特にメラミン、アミノ樹脂(メラミン樹脂など)、ポリアミド樹脂が好ましく、アミノ樹脂、なかでも架橋アミノ樹脂が好ましい。さらには、メラミン樹脂(メラミン-ホルムアルデヒド樹脂)、特に架橋メラミン樹脂が好ましい。

【0040】前記第2の窒素含有化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用でき、その使用量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~2.5重量部(特に0.1~1重量部)程度の範囲から選択できる。

【0041】アルカリ又はアルカリ土類金属化合物としては、アルカリ金属(ナトリウム、カリウムなど)又はアルカリ土類金属(カルシウム、マグネシウムなど)と有機カルボン酸との塩;  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ などの金属酸化物;  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ などの金属炭酸塩; アルカリ金属(ナトリウム、カリウムなど)又はアルカリ土類金属(カルシウム、マグネシウムなど)とホウ酸やリン酸との塩などの金属無機酸塩などが例示できる。

【0042】前記カルボン酸金属塩を構成するカルボン酸としては、炭素数1~36程度の飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸などが使用できる。また、これらの脂肪族カルボン酸はヒドロキシル基を有していてもよい。

【0043】前記飽和脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、セロプラスチン酸などの飽和 $\text{C}_{1-36}$ モノカルボン酸や、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸などの飽和 $\text{C}_{3-36}$

ジカルボン酸、トリカルバリル酸、ブタントリカルボン酸などの飽和 $\text{C}_{6-36}$ トリカルボン酸などの多価カルボン酸、又はこれらのオキシ酸(例えば、乳酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシラウリン酸、ヒドロキシパルミチン酸、ヒドロキシステアリン酸、リンゴ酸、クエン酸など)などが例示できる。

【0044】前記不飽和脂肪族カルボン酸としては、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸などの不飽和 $\text{C}_{3-36}$ カルボン酸又はこれらのオキシ酸(例えば、プロピオール酸、ステアロール酸など)などが例示できる。

【0045】前記アルカリ又はアルカリ土類金属化合物は、単独又は二種以上組合せて使用でき、その割合は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001~10重量部、好ましくは0.001~5重量部(特に0.001~2重量部)程度の範囲から選択できる。

【0046】前記酸化防止剤、前記第2の窒素含有化合物、及びアルカリ又はアルカリ土類金属化合物は、それぞれ組み合わせ使用してもよい。さらに、環状窒素含有化合物(A)と、酸化防止剤及び/又は第2の窒素含有化合物(B)との割合(重量比)は、例えば、前者(A)/後者(B)=0.01/1~10/1、好ましくは0.1/1~10/1(例えば、0.2/1~10/1)、さらに好ましくは0.3/1~10/1(例えば、0.5/1~5/1)程度の範囲から選択できる。特に、環状窒素含有化合物の割合が多くなると、ホルムアルデヒドの生成量を大きく改善できる。

【0047】このような割合の成分(A)及び(B)の総量は、通常、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.05~15重量部、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは0.1~5重量部(例えば、0.1~3重量部)程度である。

【0048】本発明のポリアセタール樹脂組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば、染料及び顔料を含む着色剤、離型剤、核剤、帯電防止剤、難燃剤、界面活性剤、各種ポリマー、充填剤などを1種又は2種以上組み合わせ添加してもよい。

【0049】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、粉粒状混合物や熔融混合物であってもよく、ポリアセタール樹脂と環状窒素含有化合物とを慣用の方法で混合することにより調製できる。例えば、①各成分を混合して、一軸又は二軸の押出機により混練して押出してペレットを調製した後、成形する方法、②一旦組成の異なるペレット(マスターバッチ)を調製し、そのペレットを所定量混合(希釈)して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、③ポリアセタール樹脂のペレットに捕捉剤を散布などにより付着させた後、成形し、所定の組成の成形品を得る方法などが採用できる。また、成形品に用い

られる組成物の調製において、基体であるポリアセタール樹脂の粉粒体（例えば、ポリアセタール樹脂の一部又は全部を粉碎した粉粒体）と他の成分（環状窒素含有化合物など）とを混合して熔融混練すると、添加物の分散を向上させるのに有利である。

【0050】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、成型加工（特に熔融成型加工）工程において、ポリアセタール樹脂の酸化又は熱分解などによるホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制でき、作業環境を改善できる。また、金型への分解物などの付着（モールドデポジット）、成形品からの分解物の浸出を顕著に抑制し、ヒートエージング性を大幅に改善でき、成形加工時の諸問題を改善できる。そのため、本発明の樹脂組成物は、慣用の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形などの方法で、種々の成形品を成形するのに有用である。

【0051】前記ポリアセタール樹脂組成物で構成された本発明のポリアセタール樹脂成形品は、特定の環状窒素含有化合物を含んでおり、ホルムアルデヒド発生量が極めて少ない。すなわち、酸化防止剤などの安定剤を含む従来の前記ポリアセタール樹脂で構成された成形品は、比較的多量のホルムアルデヒドを生成し、腐食や変色などの他、生活環境や作業環境を汚染する。例えば、一般に市販されているポリアセタール樹脂成形品からのホルムアルデヒド発生量は、乾式（恒温乾燥雰囲気下）において、表面積1cm<sup>2</sup>当たり2～5μg程度であり、湿式（恒温湿潤雰囲気下）において、表面積1cm<sup>2</sup>当たり3～6μg程度である。また、成形条件を制御しても、乾式（恒温乾燥雰囲気下）において表面積1cm<sup>2</sup>当たり1.5μg以下、湿式（恒温湿潤雰囲気下）において、表面積1cm<sup>2</sup>当たり2.5μg以下の成形品を得ることが困難である。

【0052】これに対して、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、乾式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積1cm<sup>2</sup>当たり1.5μg以下（0～1.5μg程度）、好ましくは1.2μg以下（0～1.2μg程度）、特に0.01～1.2μg程度である。また、湿式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積1cm<sup>2</sup>当たり2.5μg以下（0～2.5μg程度）、好ましくは2μg以下（例えば、0.01～1.7μg程度）である。

【0053】本発明のポリアセタール樹脂成形品は、乾式及び湿式のいずれか一方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有していればよく、通常、乾式及び湿式の双方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有している。

【0054】なお、乾式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積10～50cm<sup>2</sup>と

る程度）を密閉容器（容量20ml）に入れ、温度80℃で24時間放置する。その後、この密閉容器中に水を5ml注入し、この水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（μg/cm<sup>2</sup>）を求める。

【0055】また、湿式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量（例えば、表面積10～100cm<sup>2</sup>となる程度）を、蒸留水50mlを含む密閉容器（容量1L）の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置する。その後、室温で1時間放置し、密閉容器中の水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量（μg/cm<sup>2</sup>）を求める。

【0056】本発明における前記ホルムアルデヒド発生量の数値規定は、ポリアセタール樹脂及び環状窒素含有化合物を含む限り、慣用の添加剤（通常の安定剤、離型剤など）を含有するポリアセタール樹脂組成物の成形品についてだけでなく、無機充填剤、他のポリマーを含有する組成物の成形品においても、その成形品の表面の大部分（例えば、50～100%）がポリアセタール樹脂で構成された成形品（例えば、多色成形品や被覆成形品など）についても適用可能である。

【0057】本発明の成形品は、ホルムアルデヒドが弊害となるいずれの用途（例えば、自転車部品としてのノブ、レバーなど）にも使用可能であるが、自動車分野や電気・電子分野の機構部品（能動部品や受動部品など）、建材・配管分野、日用品（生活）・化粧品分野、及び医用分野（医療・治療分野）の部品・部材として好適に使用される。

【0058】より具体的には、自動車分野の機構部品としては、インナーハンドル、フェーエルトランクオープナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップなどの内装部品、メーターやコネクターなどの電気系統部品、オーディオ機器やカーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウインドウレギュレーターのカリヤープレートに代表される金属と接触する部品、ドアロックアクチュエーター部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃料系統の部品などが例示できる。

【0059】電気・電子分野の機構部品としては、ポリアセタール樹脂成形品で構成され、かつ金属接点が多数存在する機器の部品又は部材【例えば、カセットテープレコーダなどのオーディオ機器、VTR（ビデオテープレコーダー）、8mmビデオ、ビデオカメラなどのビデオ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワードプロセサー、コンピューターなどのOA（オフィスオートメーシ

ョン) 機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動する玩具、電話機、コンピュータなどに付属するキーボードなど] などが例示できる。具体的には、シャーシ(基盤)、ギヤー、レバー、カム、プーリー、軸受けなどが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタール樹脂成形品で構成された光及び磁気メディア部品(例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディスクカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど)、更に詳しくは、音楽用メタルテープカセット、デジタルオーディオテープカセット、8mmビデオテープカセット、フロッピーディスクカートリッジ、ミニディスクカートリッジなどにも適用可能である。光及び磁気メディア部品の具体例としては、テープカセット部品(テープカセットの本体、リール、ハブ、ガイド、ローラー、ストッパー、リッドなど)、ディスクカートリッジ部品(ディスクカートリッジの本体(ケース)、シャッター、クランピングプレートなど)などが挙げられる。

【0060】さらに、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、照明器具、建具、配管、コック、蛇口、トイレ周辺機器部品などの建材・配管部品、文具、リップクリーム・口紅容器、洗浄器、浄水器、スプレーノズル、スプレー容器、エアゾール容器、一般的な容器、注射針のホルダーなどの広範な生活関係部品・化粧関係部品・医用関係部品に好適に使用される。

#### 【0061】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、特定の化学構造を有する環状窒素含有化合物を含んでいるので、ポリアセタール樹脂の熱安定性(特に成形加工時の熔融安定性)を大幅に改善できる。また、前記環状窒素含有化合物については、少量の添加でホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制でき、作業環境を大きく改善できる。さらには、過酷な条件下であってもホルムアルデヒドの生成を抑制でき、金型への分解物の付着(モールドデポジット)、成形品の分解物の浸出や成形品の熱劣化を抑制でき、成形品の品質や成形性を向上できる。

#### 【0062】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0063】なお、実施例及び比較例において、乾式および湿式での成形品からのホルムアルデヒドの発生量について、以下のようにして評価した。

【乾式での成形品からのホルムアルデヒド発生量】試験

片(2mm×2mm×50mm)10個(総表面積約40cm<sup>2</sup>)の樹脂サンプルを密閉容器(容量20ml)に入れ、温度80℃で24時間、恒温槽内で加熱した後、室温に空冷し、蒸留水5mlをシリンジにて注入した。この水溶液のホルマリン量を、JIS K0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒドガス発生量(μg/cm<sup>2</sup>)を算出した。

【0064】[湿式での成形品からのホルムアルデヒド発生量] 平板状成形品(120mm×120mm×2mm)から4辺を切除して得た試験片(100mm×40mm×2mm; 総表面積85.6cm<sup>2</sup>)を蒸留水50mlを含むポリエチレン製瓶(容量1L)の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置した後、室温で1時間静置した。ポリエチレン製瓶中の水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量(μg/cm<sup>2</sup>)を算出した。

【0065】実施例1~2及び比較例1~2  
ポリアセタール樹脂100重量部に、酸化防止剤[ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.3重量部とクレアチニンとを表1に示す割合で混合した後、二軸押出機により熔融混合し、ペレット状の組成物を調製した。このペレットを用いて、射出成形機により、試験片を成形し、この試験片を用いて上記の評価を行った。結果を表1に示す。

【0066】なお、比較のため、窒素含有化合物未添加の例及び窒素含有化合物としてシアノグアニジンを用いた例について、上記と同様にして評価した。実施例および比較例で使用したポリアセタール樹脂及び窒素含有化合物は以下の通りである。

#### 【0067】1. ポリアセタール樹脂

(a): ポリアセタール樹脂コポリマー(ポリプラスチック(株)製、「ジュラコン」)

#### 2. 酸化防止剤

(b): ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

#### 40 3. 窒素含有化合物

(c): クレアチニン

(d): シアノグアニジン

#### 【0068】

【表1】

表1

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
ポリアセタール樹脂 (重量部)	a 100	a 100	a 100	a 100
酸化防止剤 (重量部)	b 0.3	b 0.3	b 0.3	b 0.3
窒素含有化合物 (重量部)	c 0.3	c 0.5	-	d 0.5
ホルムアルデヒド発生量 乾式( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	1.1	0.2	>15	2.6
ホルムアルデヒド発生量 湿式( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.9	1.5	9.0	3.6

【0069】表より明らかなように、比較例に比べて、  
実施例の樹脂組成物は、ホルムアルデヒドの発生量が極

めて小さいため、作業環境を大きく改善できるととも  
に、成形品の品質や成形性を向上できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 K 5/36

C 0 8 K 5/36